

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

1. Oxygen scavenging constituent which changes including at least one sort of polyterpenes, and at least one sort of catalysts effective in case catalyst of scavenging of oxygen is carried out.
2. Oxygen scavenging constituent given in the 1st term of claim to which polyterpene changes from Pori (alpha pinene), Pori (beta pinene), Pori (dipentene), Pori (d-limonene), or Pori (d, 1-limonene).
3. Oxygen scavenging constituent given in the 1st term of claim which shows amount of oxidation reaction by-products which was permuted or fell as compared with ethylene system unsaturated hydrocarbon system polymer which is not permuted.
4. Oxygen scavenging constituent given in the 1st term of claim in which polyterpene exists on the basis of total oxygen scavenging constituent in amount within the limits of about 5 - 95 percentage by weight abbreviation.
5. Oxygen scavenging constituent given in the 4th term of claim in which polyterpene exists on the basis of total oxygen scavenging constituent in amount within the limits of about 10 - 75 percentage by weight abbreviation.
6. Oxygen scavenging constituent given in the 5th term of claim in which polyterpene exists on the basis of total oxygen scavenging constituent in amount within the limits of about 15 - 50 percentage by weight abbreviation.
7. Oxygen scavenging constituent given in the 1st term of claim which contains further at least one sort of carrier resin.
8. Oxygen scavenging constituent given in the 7th term of claim whose carrier resin is what shows oxidation rate later than polyterpene.
9. Oxygen scavenging constituent given in the 8th term of claim whose carrier polymer is polyester, Pori aromatic series system polymer or polyolefine homopolymer, this copolymer, or this ternary polymerization object.
10. An oxygen scavenging constituent given in the 9th term of a claim whose carrier polymer is the ionomer of polyethylene, polystyrene, Pori (ethylene-vinyl acetate), Pori (ethylene-methyl acrylate), Pori (ethylene-ethyl acrylate), and Pori (ethylene-butyl acrylate); or Pori (ethylene-methyl acrylate), Pori (ethylene-ethyl acrylate), or Pori (ethylene-acrylic acid).
11. Carrier Polymer is Polyethylene and Pori (Ethylene-Methyl Acrylate).
; Or an oxygen scavenging constituent given in the 10th term of a claim which is the ionomer of Pori (ethylene-methyl acrylate) or Pori (ethylene-acrylic acid).
12. a carrier polymer -- a low consistency and a line -- an oxygen scavenging constituent given in the 11th term of a claim which is polyethylene of a low consistency or a super-low consistency.
13. An oxygen scavenging constituent given in the 7th term of a claim in which carrier resin exists on the basis of the total oxygen scavenging constituent in the amount within the limits of about 5 - 95 percentage by weight abbreviation.
14. An oxygen scavenging constituent given in the 10th term of a claim in which carrier resin exists on the basis of the total oxygen scavenging constituent in the amount within the limits of about 25 - 90 percentage by weight abbreviation.
15. An oxygen scavenging constituent given in the 11th term of a claim in which carrier resin exists on the basis of the total oxygen scavenging constituent in the amount within the limits of about 50 - 85 percentage by weight abbreviation.
16. An oxygen scavenging constituent given in the 1st term of a claim whose catalyst is a transition-metals salt.
17. An oxygen scavenging constituent given in the 16th term of a claim whose catalyst is cobalt salt.
18. An oxygen scavenging constituent given in the 17th term of a claim whose catalyst is oleic acid cobalt, linolic

acid cobalt, neo decanoic-acid cobalt, stearin acid cobalt, or caprylic-acid cobalt.

19. An oxygen scavenging constituent given in the 1st term of a claim which contains the photoinitiator further.

20. An oxygen scavenging constituent given in the 1st term of a claim to which carrier resin changes from an oxidizability polymer.

21. An oxygen scavenging constituent given in the 20th term of a claim which is the ethylene system unsaturated hydrocarbon polymer with which the oxidizability polymer is permuted or is not permuted.

22. An oxidizability polymer is polybutadiene, polyisoprene, Pori (styrene-butadiene), Pori (meta-xylene diamine-adipic acid) or Pori (ethylene-methyl-acrylate-acrylic-acid benzyl), Pori (ethylene-methyl-acrylate-acrylic-acid tetrahydrofurfuryl), and Pori. (ethylene-methyl-acrylate-acrylic-acid NOPORU) Or oxygen scavenging constituent given in the 21st term of a claim which is the polyacrylate which can be manufactured by the ester exchange reaction of Pori (ethylene-methyl acrylate) including those mixture.

23. An oxygen scavenging constituent given in the 8th term of a claim by which polyterpene constitutes the first phase, and this second phase is fully close to this first phase in order that a catalyst may constitute the second phase and may carry out the catalyst of the oxygen scavenging reaction in this case.

24. An oxygen scavenging constituent given in the 23rd term of a claim in which the first phase makes the first pass and nothing and the second phase are making the second layer.

25. An oxygen scavenging constituent given in the 24th term of a claim to which the second layer touches the first pass.

26. An oxygen scavenging constituent given in the 24th term of a claim which contains further the oxygen barrier layer, the giant-molecule system selectivity barrier layer, or the heat-sealing layer.

27. It is the oxygen scavenging constituent in which it grows into including at least one sort of polyterpenes, at least one sort of carrier resin, and at least one sort of catalysts effective in carrying out the catalyst of the scavenging of oxygen, and an oxidation rate with this carrier resin later than this polyterpene is shown in this case and which is a thing.

28. The film which grows into the 7th term of a claim including the oxygen scavenging constituent of a publication.

29. Goods which grow into the 7th term of a claim including the oxygen scavenging constituent of a publication.

30. Goods given in the 29th term of a claim which is a package.

31. Goods given in the 30th term of a claim which is a package containing a food product.

32. Goods given in the 30th term of a claim which is a package containing cosmetics, chemicals, an electron device, an insecticide, or preparation medicine.

33. Goods given in the 29th term of a claim which is a patch, a cap insertion, shaping, or the configuration object by which thermoforming was carried out.

34. Goods given in the 33rd term of a claim shaping or whose thermoforming configuration object is a bottle or a tray.

35. The oxygen scavenging method which grows into the 27th term of a claim including the process which puts an oxygen susceptibility product into the package of a publication.

36. The manufacturing method of the oxygen scavenging constituent which changes including the process which carries out the melting blend of at least one sort of polyterpenes, and at least one sort of catalysts effective in carrying out the catalyst of the scavenging of oxygen.

37. An approach given in the 36th term of a claim which includes further the process which carries out the melting blend of at least one sort of carrier resin in which oxidizing velocity later than polyterpene is shown into an oxygen scavenging constituent.

38. An approach given in the 37th term of a claim which contains at least one sort of photoinitiators further.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-507045

(P2001-507045A)

(43) 公表日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 45/00		C 0 8 L 45/00	
A 2 3 L 3/3436		A 2 3 L 3/3436	
C 0 8 J 5/00		C 0 8 J 5/00	
C 0 8 K 5/24		C 0 8 K 5/24	
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
		審査請求 有	予備審査請求 有 (全 24 頁)
(21) 出願番号	特願平10-509743	(71) 出願人	シェブロン ケミカル カンパニー エル エルシー アメリカ合衆国94105 カリフォルニア州 サンフランシスコ, マーケット ストリー ト 555
(86) (22) 出願日	平成9年7月24日 (1997.7.24)	(72) 発明者	カツモト, キヨシ アメリカ合衆国94530 カリフォルニア州 エル セリト, ブルックス アベニュー 2615
(85) 翻訳文提出日	平成11年2月12日 (1999.2.12)	(72) 発明者	チン, タ, イエン アメリカ合衆国94945 カリフォルニア州 ノバト, サンタ ヨーマ コート 10
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 7 / 1 3 0 1 5	(74) 代理人	弁理士 浅村 皓 (外3名)
(87) 国際公開番号	W O 9 8 / 0 6 7 7 9	最終頁に続く	
(87) 国際公開日	平成10年2月19日 (1998.2.19)		
(31) 優先権主張番号	0 8 / 6 9 8 , 0 1 1		
(32) 優先日	平成8年8月13日 (1996.8.13)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

(54) 【発明の名称】 多成分系酸素掃去組成物

(57) 【要約】

少なくとも1種のポリテルペンと、酸素掃去反応を触媒する際に有効な少なくとも1種の触媒とを含んで成る酸素掃去の組成物または系が提供される。この酸素掃去組成物を含んで成るフィルム、多相組成物、多層組成物、物品、その酸素掃去組成物の製造法および酸素掃去法も提供される。

【特許請求の範囲】

1. 少なくとも1種のポリテルペンと、酸素の掃去を触媒する際に有効な少なくとも1種の触媒とを含んで成る酸素掃去組成物。
2. ポリテルペンがポリ（アルファーピネン）、ポリ（ベーターピネン）、ポリ（ジペンテン）、ポリ（d-リモネン）またはポリ（d,1-リモネン）から成る、請求の範囲第1項に記載の酸素掃去組成物。
3. 置換されまたは置換されていないエチレン系不飽和炭化水素系重合体と比較して低下した酸化反応副生成物量を示す、請求の範囲第1項に記載の酸素掃去組成物。
4. ポリテルペンが、総酸素掃去組成物を基準にして、約5～約95重量パーセントの範囲内の量で存在している、請求の範囲第1項に記載の酸素掃去組成物。
5. ポリテルペンが、総酸素掃去組成物を基準にして、約10～約75重量パーセントの範囲内の量で存在している、請求の範囲第4項に記載の酸素掃去組成物。
6. ポリテルペンが、総酸素掃去組成物を基準にして、約15～約50重量パーセントの範囲内の量で存在している、請求の範囲第5項に記載の酸素掃去組成物。
7. 少なくとも1種のキャリアー樹脂をさらに含んでいる、請求の範囲第1項に記載の酸素掃去組成物。
8. キャリアー樹脂がポリテルペンより遅い酸化速度を示すものである、請求の範囲第7項に記載の酸素掃去組成物。
9. キャリアー重合体がポリエステル、ポリ芳香族系重合体、またはポリオレフィン単独重合体、同共重合体もしくは同三元共重合体である、請求の範囲第8項に記載の酸素掃去組成物。
10. キャリアー重合体がポリエチレン、ポリスチレン、ポリ（エチレンー酢酸ビニル）、ポリ（エチレンーアクリル酸メチル）、ポリ（エチレンーアクリル酸エチル）、ポリ（エチレンーアクリル酸ブチル）；またはポリ（エチレンーアクリル酸メチル）、ポリ（エチレンーアクリル酸エチル）もしくはポリ（エチレン

ーアクリル酸)のイオノマーである、請求の範囲第9項に記載の酸素掃去組成物。

11. キャリアー重合体がポリエチレン、ポリ(エチレンーアクリル酸メチル) ; またはポリ(エチレンーアクリル酸メチル)もしくはポリ(エチレンーアクリル酸)のイオノマーである、請求の範囲第10項に記載の酸素掃去組成物。

12. キャリアー重合体が低密度、線状低密度または超低密度のポリエチレンである、請求の範囲第11項に記載の酸素掃去組成物。

13. キャリアー樹脂が、総酸素掃去組成物を基準にして、約5～約95重量パーセントの範囲内の量で存在している、請求の範囲第7項に記載の酸素掃去組成物。

14. キャリアー樹脂が、総酸素掃去組成物を基準にして、約25～約90重量パーセントの範囲内の量で存在している、請求の範囲第10項に記載の酸素掃去組成物。

15. キャリアー樹脂が、総酸素掃去組成物を基準にして、約50～約85重量パーセントの範囲内の量で存在している、請求の範囲第11項に記載の酸素掃去組成物。

16. 触媒が遷移金属塩である請求の範囲第1項に記載の酸素掃去組成物。

17. 触媒がコバルト塩である、請求の範囲第16項に記載の酸素掃去組成物。

18. 触媒がオレイン酸コバルト、リノール酸コバルト、ネオデカン酸コバルト、ステアリン酸コバルトまたはカプリル酸コバルトである、請求の範囲第17項に記載の酸素掃去組成物。

19. 光開始剤をさらに含んでいる、請求の範囲第1項に記載の酸素掃去組成物。

20. キャリアー樹脂が被酸化性重合体から成る、請求の範囲第1項に記載の酸素掃去組成物。

21. 被酸化性重合体が置換されまたは置換されていないエチレン系不飽和炭化水素重合体である、請求の範囲第20項に記載の酸素掃去組成物。

22. 被酸化性重合体がポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ(スチレンーブタジエン)、ポリ(メターキシレンジアミンーアジピン酸)、またはポリ(エチ

レンーアクリル酸メチルーアクリル酸ベンジル)、ポリ(エチレンーアクリル酸メチルーアクリル酸テトラヒドロフルフリル)、ポリ(エチレンーアクリル酸メ

チルーアクリル酸ノポール)もしくはそれらの混合物を含めてポリ(エチレンーアクリル酸メチル)のエステル交換反応によって製造することができるポリアクリレートである、請求の範囲第21項に記載の酸素掃去組成物。

23. ポリテルペンが第一相を構成し、そして触媒が第二相を構成し、この場合酸素掃去反応を触媒するために該第二相が該第一相に十分に密接している、請求の範囲第8項に記載の酸素掃去組成物。

24. 第一相が第一層をなし、そして第二相が第二層をなしている、請求の範囲第23項に記載の酸素掃去組成物。

25. 第二層が第一層と接触している、請求の範囲第24項に記載の酸素掃去組成物。

26. 酸素バリア層、高分子系選択性バリア層またはヒートシール層をさらに含んでいる、請求の範囲第24項に記載の酸素掃去組成物。

27. 少なくとも1種のポリテルペン、少なくとも1種のキャリア樹脂、および酸素の掃去を触媒するのに有効な少なくとも1種の触媒を含んで成り、この場合該キャリア樹脂は該ポリテルペンより遅い酸化速度を示すものである、酸素掃去組成物。

28. 請求の範囲第7項に記載の酸素掃去組成物を含んで成るフィルム。

29. 請求の範囲第7項に記載の酸素掃去組成物を含んで成る物品。

30. パッケージである、請求の範囲第29項に記載の物品。

31. 食品製品が入っているパッケージである、請求の範囲第30項に記載の物品。

32. 化粧品、化学薬品、電子デバイス、殺虫剤または調合薬が入っているパッケージである、請求の範囲第30項に記載の物品。

33. パッチ、キャップインサート、または成形もしくは熱成形された形状物である、請求の範囲第29項に記載の物品。

34. 成形または熱成形形状物がびんまたはトレーである、請求の範囲第33項に記載の物品。

35. 請求の範囲第27項に記載のパッケージに酸素感受性製品を入れる工程を含んで成る酸素掃去法。

36. 少なくとも1種のポリテルペンと、酸素の掃去を触媒するのに有効な少なくとも1種の触媒とを溶融ブレンドする工程を含んで成る、酸素掃去組成物の製造法。

37. ポリテルペンより遅い酸化速度を示す少なくとも1種のキャリアー樹脂を酸素掃去組成物中に溶融ブレンドする工程をさらに含んでいる、請求の範囲第36項に記載の方法。

38. 少なくとも1種の光開始剤をさらに含んでいる、請求の範囲第37項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**多成分系酸素掃去組成物**

この出願は、1995年2月15日に出願された出願中の米国特許出願第08／388,815号の一部継続出願である。

発明の背景

本発明は、フィルム、多層フィルム、シート、ならびに調合薬、化粧品、酸素感受性化学薬品、電子デバイスおよび食品の低酸素包装に用途がある成形または熱成形された形状物において用いることができる酸素掃去 (oxygen scavenging) の組成物または系に関する。

有機酸素掃去材料は、包装食品により長い貯蔵寿命を有せしめるという食品工業の目標に答えて一部開発されている。

現在用いられている1つの方法は、パッケージを何らかの方法で製品の対酸素曝露を制御すべく変性する「活性包装 (active packaging)」を使用するものである。このような「活性包装」は、パッケージ内の酸素を酸化反応により掃去するエージレス (AGELESSTM) のような鉄系組成物が入っているサッシェ (sachets) を含んでいることができる。しかし、このような配置は、サッシェまたはその中に存在する酸素掃去材料の偶発的摂取問題を含めて、色々な理由から有利ではない。

他の方法は、酸素スカベンジャー (oxygen scavenger) をパッケージの構造自体に配合することを含むものである。このような配置の場合、酸素掃去材料はパッケージの少なくとも一部を構成し、そしてこれらの材料が、製品を包囲しているか、またはパッケージに漏入することがある囲われたパッケージの容積から酸素を除去し、それによって、食品製品の場合は損傷を抑制し、新鮮さを長く保つようになっている。

酸素掃去材料には、典型的には重合体に配合されるか、または被酸化性有機重合体であることができる低分子量のオリゴマーがある。このような酸素掃去材料は、典型的には、適当な触媒、例えばネオデカン酸コバルト、ステアリン酸コバ

ルト等々のような遷移金属触媒の有機塩または無機塩と共に用いられる。

これらの酸素掃去組成物は低温では効果がないことが多い。このような組成物は長い誘導期間を必要とするか、またはある種特定の包装食品用途の貯蔵環境下では酸素を掃去しない。

もう1つの大きな問題は、ある種特定の酸素掃去材料の場合その酸化反応時に多種多様な有機化合物が生成するということである。これらの酸化反応生成物の多くは酸素掃去材料から移動して、食品周囲のヘッドスペースに入り得るか、または食品自体に入り込むことさえあり得る。低分子量のアルデヒド類およびカルボン酸類のようなある種の酸化反応生成物は悪臭または不快な味を持ち、そうでないとしてもそれら生成物は望ましくない化合物である可能性がある。

発明の概要

本発明の1つの目的は、酸素掃去に有効な組成物を提供することである。

本発明のもう1つの目的は、低温での酸素掃去に有効な組成物を提供することである。

本発明のもう1つの目的は、酸化反応副生成物の生成レベルが低下せしめられた組成物を提供することである。

本発明のもう1つの目的は、酸素掃去に適した物品、パッケージまたは容器を提供することである。

本発明のもう1つの目的は、酸素掃去組成物を製造する方法を提供することである。

本発明のもう1つの目的は、酸素を掃去する方法を提供することである。

本発明によれば、少なくとも1種のポリテルペンと、酸素の掃去反応を触媒する際に有効な少なくとも1種の触媒とを含んで成る酸素掃去の組成物または系が提供される。この酸素掃去組成物を含んで成るフィルム、多相組成物、多層組成物、物品、その酸素掃去組成物を製造する方法および酸素を掃去する方法も提供される。

図面の簡単な説明

図1は、30%のポリテルペンと70%のポリエチレンとから成る酸素掃去組成物の酸素掃去性能をグラフで示すものである。

図2～4は、ポリエチレンとポリテルペン、スチレン／ブタジエンブロック共重合体、ポリブタジエンまたはポリオクテナマーとのブレンドを含有する例から生成した特定のアルデヒド類の相対量を棒グラフで示すものである。

図5は、ポリエチレンとポリテルペン、スチレン／ブタジエンブロック共重合体、ポリブタジエンまたはポリオクテナマーとのブレンドを含有する例から生成した特定の酸類の相対量を示すものである。

図6は、ポリエチレンとポリテルペン、スチレン／ブタジエンブロック共重合体、ポリブタジエンまたはポリオクテナマーとのブレンドを含有する例から生成した特定のアルケン類の相対量を示すものである。

発明の詳細な説明

ポリテルペンが、特に低温、例えば冷蔵 (refrigerated) 食品温度で特に有効な酸素掃去材料であることが見いだされた。このような化合物の例に、ポリ (アルファーピネン)、ポリ (ジペンテン)、ポリ (ベーターピネン)、ポリ (d-リモネン) およびポリ (d, l-リモネン) がある。

ポリテルペンは酸素掃去の系に種々の方法で導入することができる。このポリテルペンはフィルムに成形可能であるか、アルミニウム箔もしくは紙のような材料に塗被可能であるか、びん、その他の硬質容器に成形可能であるか、あるいは紙のような材料に、例えば可撓性および硬質の包装材料に配合可能でさえある。このポリテルペンは、また、層上の局所領域に存在していてもよく、例えば他の層に積層されるパッチ (patch) 中に存在していることができる。

ポリテルペンは、一般に、酸素を少なくとも $0.1 \text{ cc-O}_2 / \text{グラム-酸素掃去組成物} / \text{日}$ で掃去するのに十分な量で存在する。ポリテルペンは酸素を少なくとも約 $0.5 \text{ cc-O}_2 / \text{グラム-酸素掃去組成物} / \text{日}$ で掃去し得ることが好ましく、少なくとも $1 \text{ cc-O}_2 / \text{グラム-酸素掃去組成物} / \text{日}$ で掃去し得ることがさらに好ましい。

酸素掃去組成物中で用いられるポリテルペンの量は、最終製品の所望特性に依存して広い範囲で変えることができる。一般的には、ポリテルペンは総酸素掃去組成物を基準として約5～約95重量パーセント、好ましくは約10～約75重量パーセント、さらに好ましくは約15～約50重量パーセントの範囲内の量で

存在する。

ポリテルペンは、他の被酸化性重合体または酸化速度がポリテルペンより遅い重合体を含むキャリア樹脂とブレンドすることができる。

他の被酸化性重合体の例として、ポリブタジエン、ポリイソプレンおよびスチレン-ブタジエンブロック共重合体のような置換または未置換のエチレン性不飽和炭化水素が挙げられる。他の例にスピーア (Speer) らに付与された米国特許第5, 211, 875号および同第5, 346, 644号明細書に記載されるものがある。これらの米国特許をここに引用、参照することにより、それらの全体を本明細書に取り込む。他の例として、ポリ(メターキシレンジアミン-アジピン酸) (MXD6としても知られる) ; ポリ(エチレン-アクリル酸メチル-アクリル酸ベンジル)、ポリ(エチレン-アクリル酸メチル-アクリル酸テトラヒドロフルフリル)、ポリ(エチレン-アクリル酸メチル-アクリル酸ノポール) およびそれらの混合物のようなポリ(エチレン-アクリル酸メチル) のエステル交換反応によって製造することができるアクリル酸エステルがある。このようなエステル交換法は、1995年6月7日に出願された米国特許出願第08/475, 918号明細書に開示されている。この米国特許出願をここに引用、参照することにより、その開示を本明細書に取り込む。

1つの好ましい態様において、このキャリア樹脂はポリテルペンより遅い速度で酸化されるものである。このようなキャリア樹脂から調製される酸素掃去組成物は、低分子量のアルデヒド類、アルケン類およびカルボン酸類のような移動性の酸化反応副生成物の生成量が低下せしめられている。

遅い酸化速度を示すキャリア樹脂の典型的な例を挙げると、ポリエステル、ポリ芳香族系重合体、またはポリオレフィン単独重合体、同共重合体もしくは同三元共重合体がある。遅い酸化速度を示す重合体の特定の例に、ポリエチレン、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリスチレン、さらにはポリ(エチレン-酢酸ビニル)、ポリ(エチレン-アクリル酸メチル)、ポリ(エチレン-アクリル酸エチル)、ポリ(エチレン-アクリル酸ブチル) ; およびポリ(エチレン-アクリル酸メチル)、ポリ(エチレン-アクリル

ル酸エチル) またはポリ(エチレン-アクリル酸)のイオノマー、のような共重合体がある。低密度、線状低密度または超低密度のポリエチレンを含めてポリエ

チレンがその加工性と多様性に因り好ましい。

使用されるキャリア樹脂の量は大幅に変えることができる。一般的には、キャリア樹脂は酸素掃去組成物の総重量基準で約5～約95重量パーセント、好ましくは約25～約90重量パーセント、さらに好ましくは約50～約85重量パーセントの範囲内の量で存在する。

触媒は、酸素掃去反応を開始するのに有効であれば、この技術分野で公知の任意の触媒であることができる。典型的な触媒に遷移金属塩がある。適した触媒は、スピーア(Spear)らに付与された米国特許第5,211,875号および同第5,346,644号明細書に開示される。これらの米国特許の開示をここに引用、参照することにより、その全体を本明細書に取込む。コバルト化合物が好ましく、そしてオレイン酸コバルト、リノール酸コバルト、ネオデカン酸コバルト、ステアリン酸コバルトおよびカプリル酸コバルトが特に好ましい。

触媒は酸素掃去反応を触媒するのに十分な量で存在する。一般的に言えば、触媒は酸素掃去組成物の総重量基準で約50～約10,000ppm、好ましくは100～10,000ppm、さらに好ましくは100～5,000ppmの範囲の量で存在する。

触媒は、その触媒と反応しないか、および／またはその触媒を失活させない任意の方法で導入することができる。例えば、触媒は、任意の適当な手段、例えば噴霧被覆法のような被覆法、(マスターバッチ法を含めて)押出配合法または積層法で酸素掃去材料の上に適用することができる。

本発明の酸素掃去組成物は、紫外線開始法、電子線(e-beam)開始法または熱開始法のようなこの技術分野で公知の方法により活性化させることができる。この組成物は、 $0.2 \sim 5 \text{ J/cm}^2$ の、波長が250～400nmの範囲であるUV線により活性化させるのが好ましい。光開始剤は触媒の活性化時間を短縮するのに有用である。効果的な光開始剤はこの技術分野で公知のものを含む。

本発明のもう1つの態様では、酸素掃去組成物はポリテルペンを含んで成る第

一相と触媒を含んで成る第二相を含んで成る。第一相は触媒を本質的に全く含んでいない。第二相は、酸素掃去反応を触媒するために、第一相に対して十分に密接している。ポリテルペンと触媒とが別個の相に存在していると、触媒の失活の

ような処理の困難が回避される。

本発明のもう1つの態様では、触媒は高分子材料に配合されて少なくとも1つの触媒含有層を形成している。このような場合、触媒含有層はパッケージの内容物と酸素掃去層との間、またはパッケージの外表面と酸素掃去層との間に位置させることができる。また、触媒層を2つの酸素掃去層間に配置することもできるし、あるいは酸素掃去層を2つの触媒層間に配置することもできる。

本発明のもう1つの態様では、酸素掃去の組成物または系は高分子の選択性バリア層を含んでいることができる。この選択性バリア層はある種特定の酸化反応副生成物に対して選択性バリアとして機能するが、酸素自体に対してはそのような機能はない。この層は、沸点が少なくとも40℃である酸化反応副生成物の種類数および／または量の少なくとも半分がその高分子選択性バリア層を通過するのを妨げるものであるのが好ましい。

本発明の酸素掃去組成物はその酸素掃去機能を妨害しない添加剤、安定剤、可塑剤および増感剤（光開始剤）を含んでいることができる。

本発明の酸素掃去組成物または同系は、この技術分野で公知である方法により硬質または可撓性の両パッケージを製造する際に用いることができる。

本発明の酸素掃去組成物は低温環境において特に有効である。本発明の組成物はまた移動性の酸化反応副生成物の生成量が低下せしめられている。感覚受容器官に悪影響を及ぼし得る低分子量のアルデヒド類、アルケン類およびカルボン酸類のような酸化反応副生成物の減少が特に重要である。

本発明は、また、調合薬、化粧品、化学薬品、電子デバイスならびに健康および美容製品のような酸素感受性包装製品の貯蔵寿命を改善するに際しても有用である。この系は、また、成形物、塗料、パッチ、キャップインサート（bottle cap insert）、ならびにびんおよびトレイのような成形もしくは熱成形された形状物において用いることもできる。これら用途の全てにおいて、この酸素掃去組

成物は、酸素が包装製品のヘッドスペースから来るものであるか、食品もしくは製品に取り込まれたものであるか、またはパッケージの外部に由来するものであるかどうかに関わらず、その酸素を効果的に掃去する。

ここで、本発明を特定の実施例に関してさらに説明するが、これらの実施例は事実上単に例示説明するものであって、いかなる意味でも本発明の範囲を限定するものではない。

実施例

色々な樹脂のブレンドを次のようにして調製した。

実験101においては、シェブロン社 (Chevron) からのPE1017樹脂 (低密度ポリエチレン) 350 g とハーキュレス社 (Hercules) からのピコライト (Picolite) C115 (ポリリモネン) 150gを170℃で溶融ブレンドしてポリエチレン70重量パーセントとピコライト30重量パーセントのブレンドを得た。図1は、かくして製造された実験101のブレンドの4℃における酸素掃去を証明するものである。300ccの密閉ヘッドスペース中の酸素パーセントを色々な日数について測定した。試料の量は0.25gであった。

実験102においては、デクスコ社 (Dexco) からのベクター (Vector) 8508D樹脂 (スチレン/ブタジエンブロック共重合体) 90重量パーセントとPE1017樹脂10重量パーセントとのブレンドを調製した。

実験103においては、バイエル社 (Bayer) からのタクテン (Taktene) 1202ゴム (ポリブタジエン) 54重量パーセントとPE1017樹脂36重量パーセントとのブレンドを調製した。

実験104においては、ハルス社 (Huls) からのベステナマー (Vestenamer) 樹脂 (ポリオクテナマー) 30重量パーセントとPE1017樹脂70重量パーセントとのブレンドを調製した。

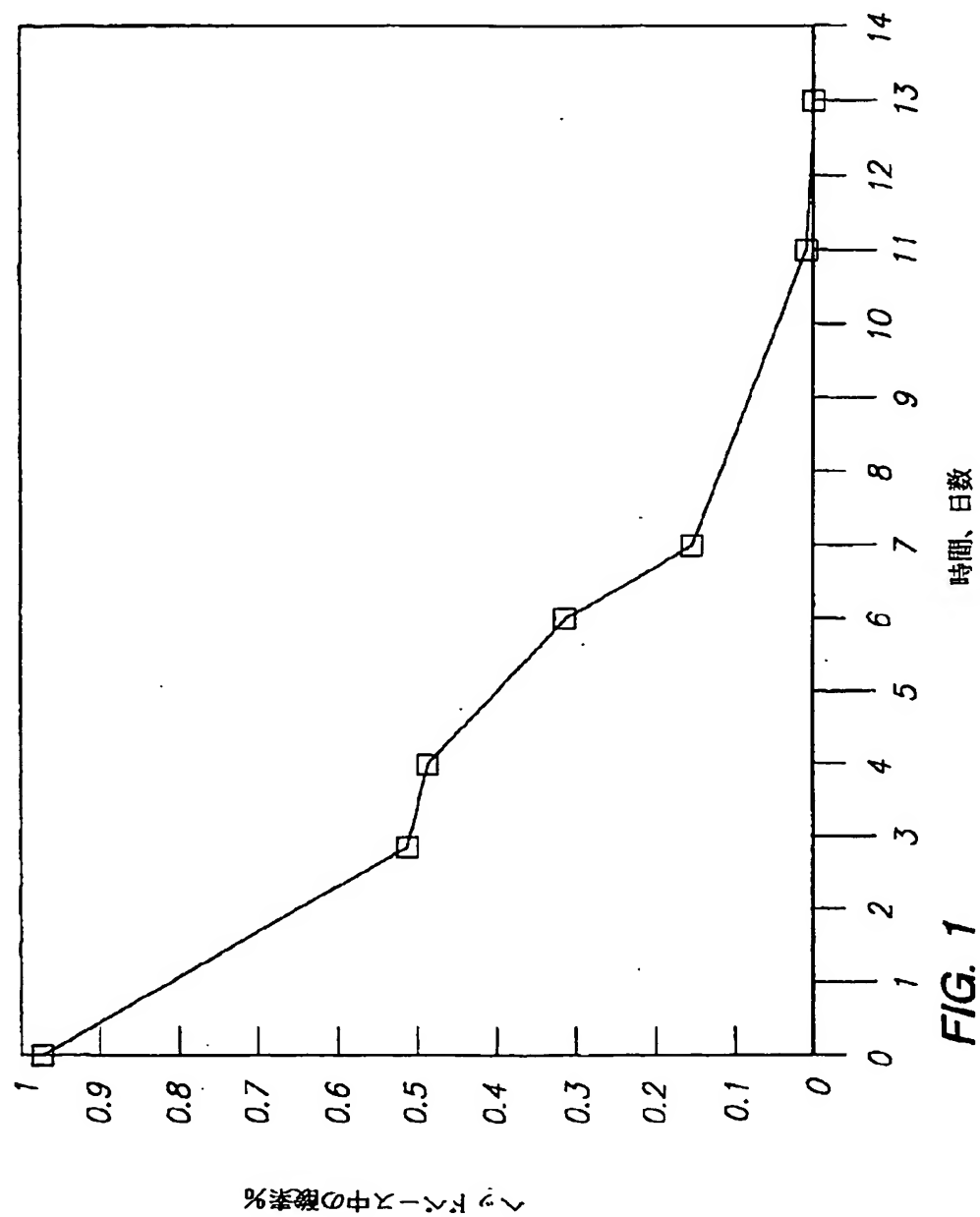
これらのブレンドは、また、イルガノックス (Irganox) 1076を重量で1000ppmおよびオレイン酸コバルトを重量で1000ppm含有していた。これらのブレンドを厚さ1～1.5ミルのフィルムに押出成形した。これらのフィルム試料にブラックレー (Blak-Ray) UVランプ (254nm、5mW/cm²) で1分間照射

した。フィルム試料はUVランプから1インチ離されていた。かくして製造されたフィルムの所定量の試料を2"×30"のガラス管に個別に入れ、そして20～25℃において10～15mL/分の1パーセント空気でパージした。そのガスを次の3段階でトラップした：トラップ1－氷浴、トラップ2－氷浴とアセトン、およびトラップ3－ガスを水中に通して泡立てた。これら試料からトラップされた

ガスをガスクロマトグラフィーおよび質量分析法を用いて分析した。

実験101～104について、特定の副生成物の相対量を図2～6に棒グラフで示す。白色は実験101を表す。淡灰色は実験102を表す。濃灰色は実験103を表す。黒色は実験104を表す。

【図1】



【図2】

アルデヒド対主たる被酸化性成分化合物のGC-MS相対濃度

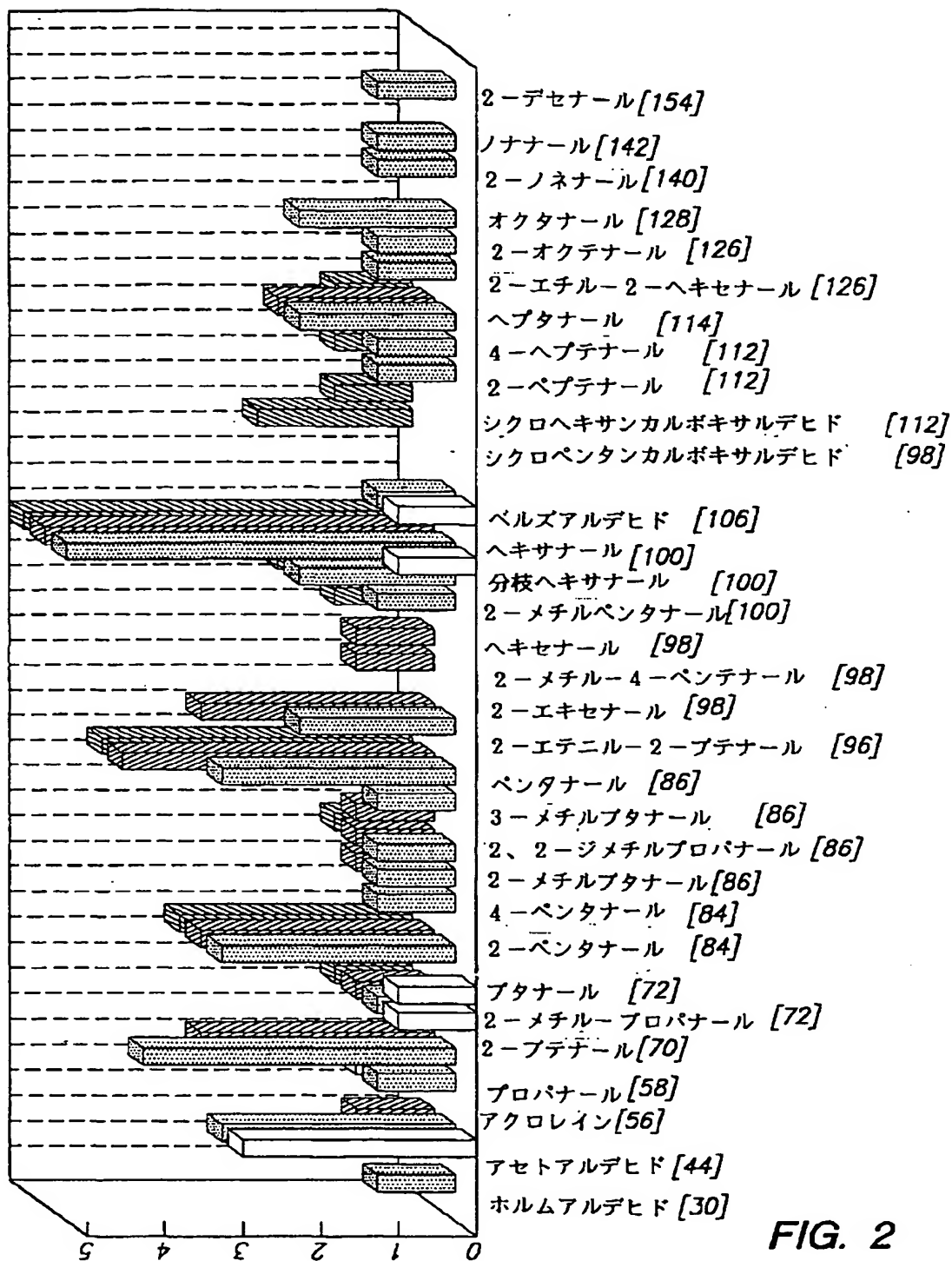
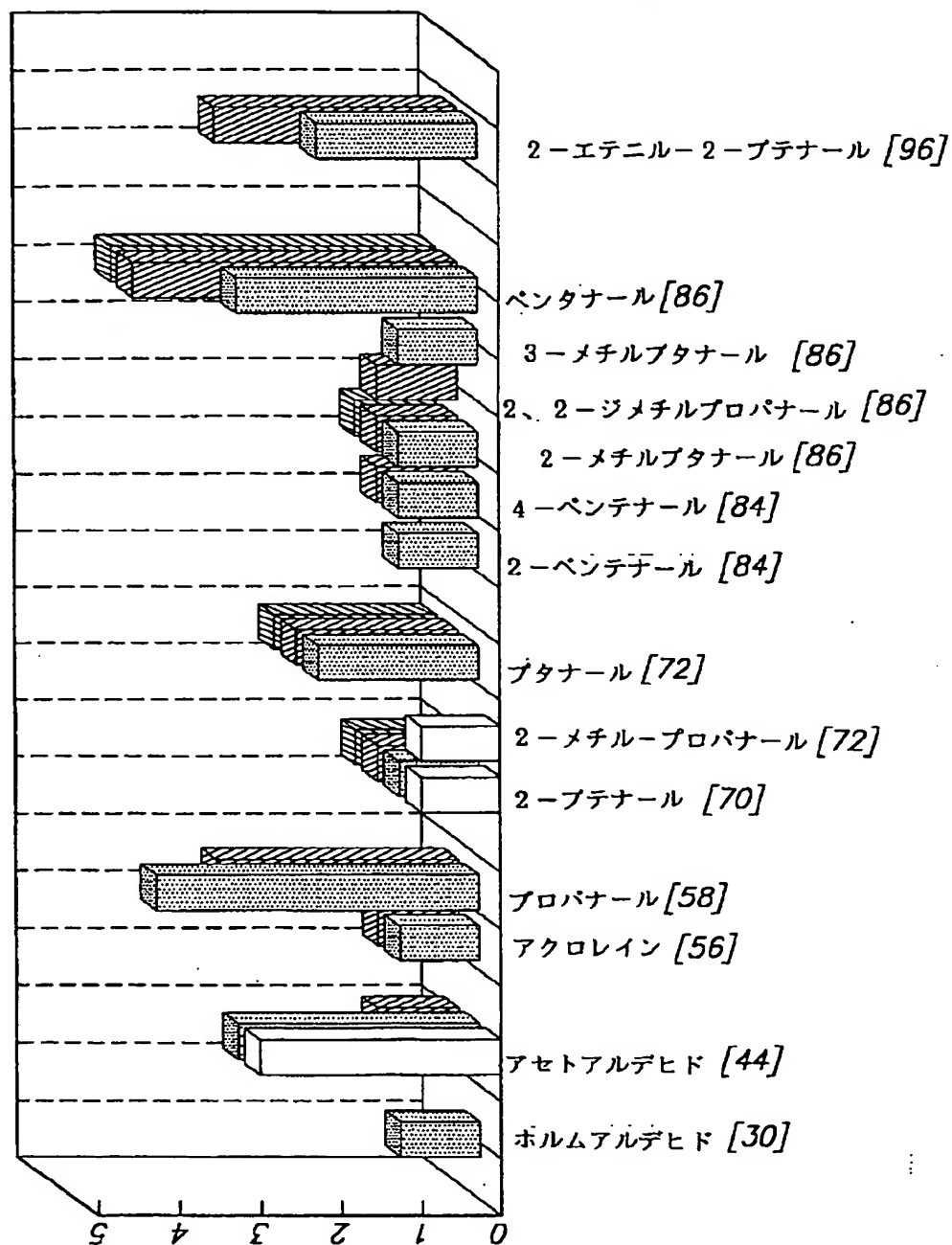


FIG. 2

【図3】

FIG. 3

アルデヒド対主たる被酸化性成分化合物のGC-MSによる相対濃度



【図4】

アルデヒド対主たる酸化性成分化合物のGC-MSによる相対濃度

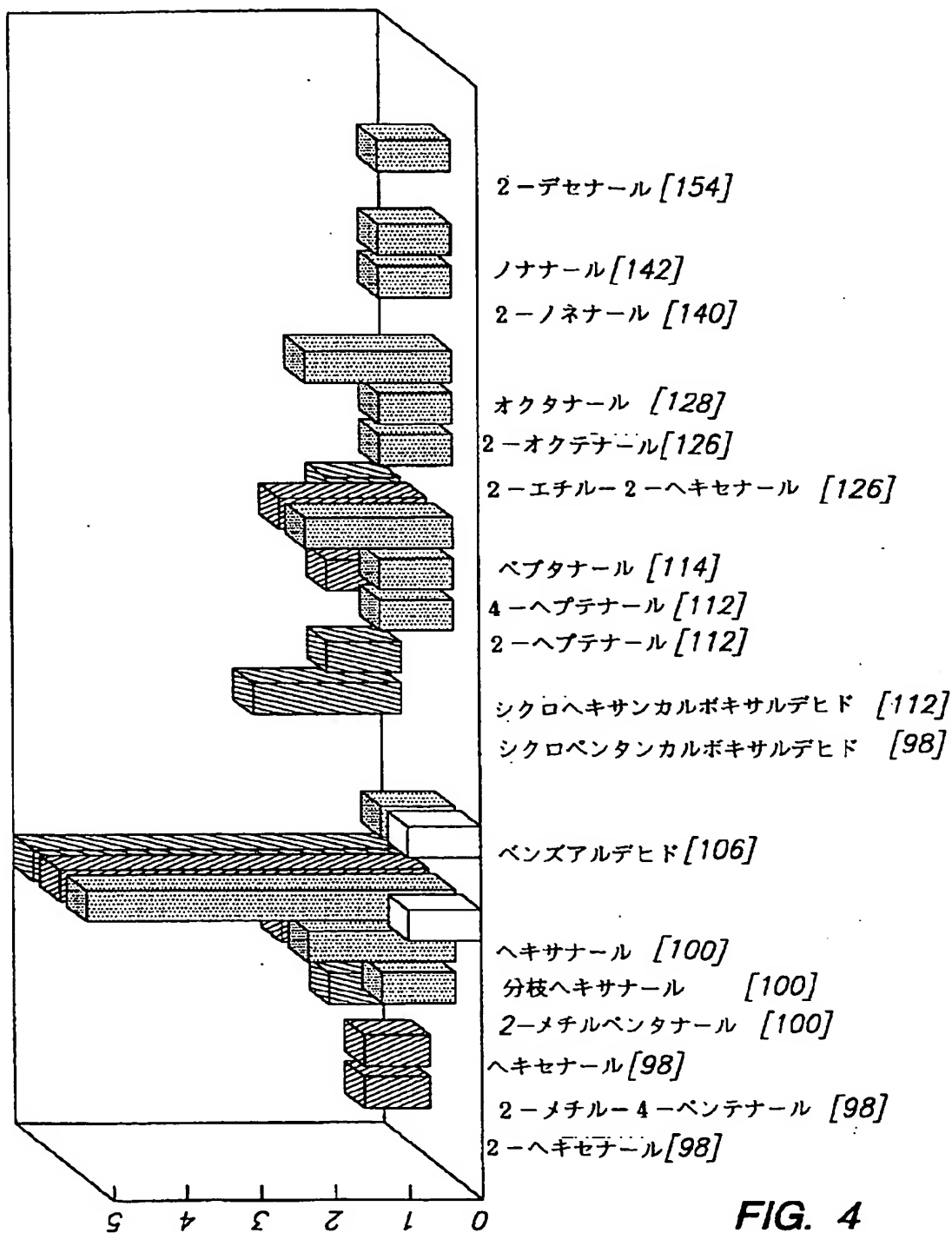


FIG. 4

【図5】

酸対主たる被酸化性成分化合物のGC-MSによる相対濃度

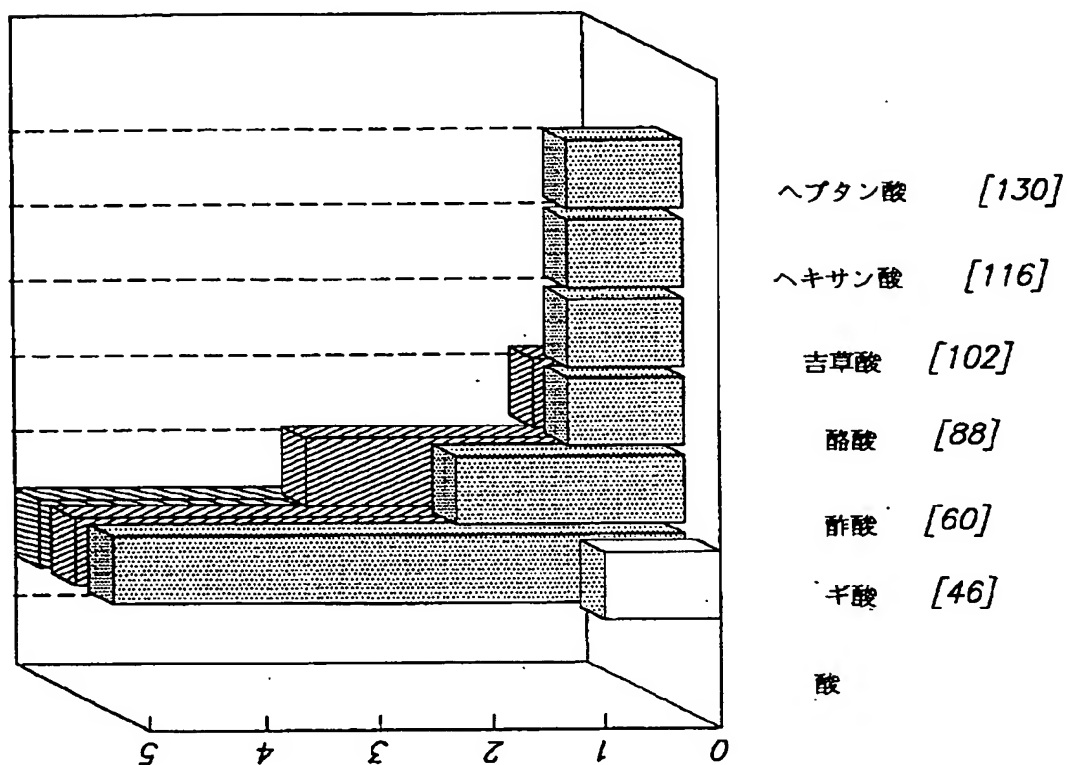
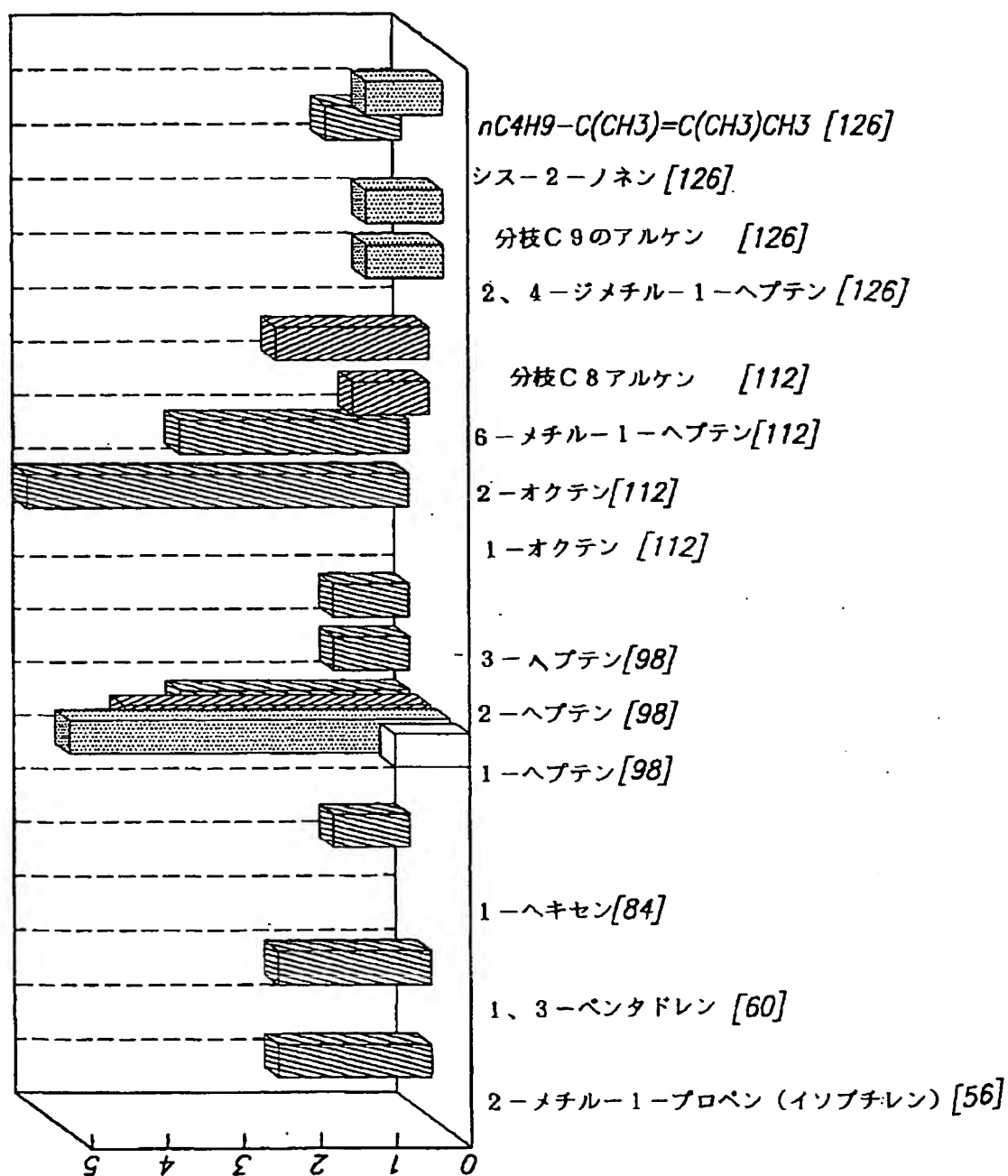


FIG. 5

【図6】

FIG. 6

アルケン対主たる被酸化性成分化合物のGC-MSによる相対濃度



【手続補正書】

【提出日】平成12年6月6日(2000. 6. 6)

【補正内容】

(請求項2-3、5-6、9-12、14-15、17-18、21-22、27、31-34及び37-38項を削除する。)

請求の範囲

1. 少なくとも1種のポリテルペンと、酸素の掃去を触媒する際に有効な少なくとも1種の触媒とを含んで成る酸素掃去組成物。
2. ポリテルペンが、総酸素掃去組成物を基準にして、約5～約95重量パーセントの範囲内の量で存在している、請求の範囲第1項に記載の酸素掃去組成物。
3. 少なくとも1種のキャリア樹脂をさらに含んでいる、請求の範囲第1項に記載の酸素掃去組成物。
4. キャリア樹脂がポリテルペンより遅い酸化速度を示すものである、請求の範囲第3項に記載の酸素掃去組成物。
5. キャリア樹脂が、総酸素掃去組成物を基準にして、約5～約95重量パーセントの範囲内の量で存在している、請求の範囲第3項に記載の酸素掃去組成物。
6. 触媒が遷移金属塩である請求の範囲第1項に記載の酸素掃去組成物。
7. 光開始剤をさらに含んでいる、請求の範囲第1項に記載の酸素掃去組成物。
8. キャリア樹脂が被酸化性重合体から成る、請求の範囲第3項に記載の酸素掃去組成物。
9. ポリテルペンが第一相を構成し、そして触媒が第二相を構成し、この場合酸素掃去反応を触媒するために該第二相が該第一相に十分に密接している、請求の範囲第4項に記載の酸素掃去組成物。
10. 第一相が第一層をなし、そして第二相が第二層をなしている、請求の範囲第9項に記載の酸素掃去組成物。
11. 第二層が第一層と接触している、請求の範囲第10項に記載の酸素掃去組

成物。

12. 酸素バリア層、高分子系選択性バリア層またはヒートシール層をさらに含んでいる、請求の範囲第10項に記載の酸素掃去組成物。

13. 請求の範囲第3項に記載の酸素掃去組成物を含んで成るフィルム。

14. 請求の範囲第3項に記載の酸素掃去組成物を含んで成る物品。

15. パッケージである、請求の範囲第14項に記載の物品。

16. 請求の範囲第15項に記載のパッケージに酸素感受性製品を入れる工程を含んで成る酸素掃去法。

17. 少なくとも1種のポリテルペンと、酸素の掃去を触媒するのに有効な少なくとも1種の触媒とを溶融ブレンドする工程を含んで成る、酸素掃去組成物の製造法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 97/13015

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08K5/098 C08L45/00 B32B27/08 A23L3/3436

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 96 25058 A (CHEVRON) 22 August 1996 cited in the application see claims 1,2,5-8,10,12-14,16-19 see claims 32,34-36; examples 3,4	1,7,8, 23,29, 33-37
E	WO 97 32925 A (W.R. GRACE) 12 September 1997 see claims 1-4,17; table 1	1,3,7,29
A	EP 0 507 207 A (W.R. GRACE) 7 October 1992	1,7, 16-18
X	see page 4, line 1 - line 6; claims 1,4,7,9,12,13,20,47; example 20	1,16,18

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 November 1997

Date of mailing of the international search report

01/12/1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlehn 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 97/13015

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9625058 A	22-08-96	US 5660761 A AU 4774396 A	26-08-97 04-09-96
WO 9732925 A	12-09-97	NONE	
EP 507207 A	07-10-92	AU 657728 B AU 1141092 A CA 2062083 A CS 9201000 A HU 67219 A IL 101161 A JP 5115776 A MX 9201379 A NZ 241802 A PL 171849 B PL 172483 B US 5346644 A US 5529833 A US 5350622 A ZA 9201914 A	23-03-95 08-10-92 03-10-92 14-10-92 28-03-95 14-05-96 14-05-93 01-10-92 22-12-94 30-06-97 30-09-97 13-09-94 25-06-96 27-09-94 16-09-93

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU